

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-285275

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月16日

C 09 D 11/00
C 09 B 31/18
C 09 D 11/02

1 0 1
1 0 3

7016-4J
7433-4H
7016-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 記録液

⑯ 特 願 昭60-126990

⑰ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑱ 発 明 者 太 田 徳 也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者 小 林 正 恒 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者 三 浦 近 衛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑱ 発 明 者 滝 本 浩 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑲ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名
最終頁に続く

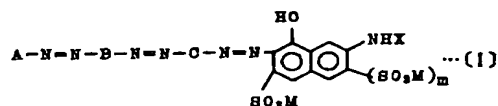
明 細 書

1 発明の名称

記 録 液

2 特許請求の範囲

- (1) 記録像を形成する成分である記録剤と、この記録剤を溶解又は分散するための溶媒体とを含む記録液に於いて、記録剤として下記一般式〔I〕



(式中Xは水素原子、低級アルキル基又は、
SO₂M基で置換されていてもよいフェニル基
を表わし、mは0又は1を表わし、Mはアル
カリ金属、アンモニウム又はアミン類を
表わし、A、B、Oは置換基を有していても
よいベンゼン環又はナフタレン環を表わ
す。但し、B、Oが同時にナフタレン環を
表わす事はない。)

で表わされる染料の少なくとも1種が含有さ
れていることを特徴とする記録液。

- (2) 一般式〔I〕で示される染料が記録液全重量
に対して0.1〜20重量パーセント含有され
ている特許請求の範囲第1項記載の記録液。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な記録液、特に記録ヘッドに
設けられた微細な吐出口(吐出オリフィス)か
ら吐出させ、液滴として飛翔させて記録を行な
う記録方式に適した記録液及びその記録液を用
いて行なう記録方法に関する。

従来から紙等の被記録材に記録を行なう筆記
具(万年筆、フェルトペン等)には、インクと
して各種の染料を水またはその他の有機溶剤に
溶解せしめたものが使用されている。

またピエゾ振動子による振動或いは高電圧印
加による静電引力等により記録ヘッド内の液体
を吐出オリフィスから吐出させて記録を行なう
所謂インクジェット記録方式に於いても各種染
料を水又は有機溶剤等に溶解した組成物が使用

特開昭61-285275(2)

されることが知られている。しかし、一般の万年筆、フェルトペンのような文具用インクに比べると、インクジェット用記録液は多くの特性で一層厳密な条件が要求される。

このようなインクジェット記録法は、所謂インクと称される記録液の液滴(droplet)を飛翔させ、これを被記録材に付着させて記録を行なうものである。斯かる記録液は、記録剤(染料又は顔料が用いられる)及びこれを溶解又は分散する液媒体(水又は各種有機溶剤或いはこれらの混合物が用いられる)を基本的成分とし、また必要に応じて各種添加剤が添加されている。

このような記録法には、液滴の発生方法及び液滴の飛翔方向の制御方法によつて、種々の方式がある。その一例を第1図に示す。

即ち、第1図の装置はピエゾ振動子を有する記録ヘッド部に記録信号を与え、該信号に応じて記録液の液滴を発生させて記録を行なうものである。第1図において、1は記録ヘッドで、ピエゾ振動子2a、振動板2b、記録液の流入

口3、ヘッド内の液室4及び吐出口(吐出オリフィス)5を有している。液室4内には貯蔵タンク6に貯えられた記録液7が、供給管8によつて導入されている。尚、供給管8の途中には場合によつて、ポンプ或いはフィルター等の中間処理手段9が設けられることもある。そしてピエゾ振動子2aには、信号処理手段(例えばパルス変換器)10によつて記録信号8からパルスに変換された信号が印加され該信号に応じて液室4内の記録液に圧力変化が生ずる。その結果、記録液7は吐出オリフィス5から液滴11となつて吐出し、被記録材12の表面に記録が行なわれる。

また、上記の装置以外にも種々のタイプの装置が知られており、例えば第2図に示すように、第1図の変形例として液室4をノズル状にし、その外周部に円筒状のピエゾ振動子を設置した装置がある(この装置に於ける液滴の発生の機構は、本質的に第1図に示した装置と同じである)。また帯電した液滴を連続的に発生させ該

液滴の一部を記録に使用する装置或いはまた、記録ヘッドの室内の記録液に記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置等も知られている。

その一例を第3-a図、第3-b図、第4図に示す。

ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス、又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1、17-2に電気信号が加

わると、発熱ヘッド15の15で示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出オリフィス22より記録小滴24となり、被記録材25に向つて飛翔する。第4図には第3-a図に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、第3-a図に説明したものと同様の発熱ヘッド28を接着して製作されている。

なお、第3-a図は、インク流路に沿つたヘッド13の断面図であり、第3-b図は第3-a図のA-B線での切断面である。

従来、この種の記録液として、例えば特公昭50-8361号、特公昭51-40484号、特公昭52-13126号、特公昭52-13127号、特開昭50-95008号に示されるように各種染料、顔料を水系または非水系溶媒に溶解或いは分散させたものが知られている。この種の記録液の好ましい条件としては

特開昭61-285275(3)

- (1) 吐出条件(圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、オリフィスの形状と材質、オリフィス径等)にマッチングした液物性(粘度、表面張力、電導度等)を有していること。
- (2) 長期保存に対して安定で目詰まりを起さないこと。
- (3) 被記録材(紙、フィルム等)に対して定着が速くドットの周辺が滑らかにじみの小さいこと。
- (4) 印字された画像の色調が鮮明で濃度が高いこと。
- (5) 印字された画像の耐水性・耐光性が優れていること。
- (6) 記録液が周辺材料(容器、連結チューブ、シール材等)を侵さないこと。
- (7) 臭気、毒性、引火性等の安全性に優れたものであること

等が挙げられる。

上記の様な諸特性を同時に満足させることは相当に困難である。前記した従来技術は、この

基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、 m は0又は/を表わし、 M はアルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わし、 A 、 B 、 O は置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表わす。但し、 B 、 O が同時にナフタレン環を表わす事はない。)で表わされる染料の少くとも/種が含有されている事を特徴とする。

前記一般式(1)の化合物において A 、 B 、 O の置換基としては SO_2M 基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニルアミノ基、 $COOM$ 基、ハロゲン原子等が挙げられる。なお、ここに言う低級とは炭素数1〜4を意味する。

また M としてはアルカリ金属、アンモニウム、置換していてもよいアルキルアミン類が挙げられる。

本発明においてより好ましい色素として

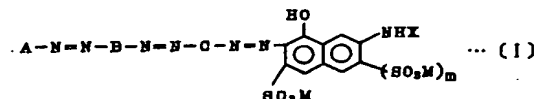
A が SO_2M で置換されており、更に低級アルキル基あるいは低級アルコキシ基で置換され

点で不満足なものであつた。

斯かる目的の記録に適用する記録液は基本的に染料とその溶媒とから組成されるものである。上記の記録液特性は染料固有の性質に左右されるところが大きい。従つて、記録液が上記特性を具備するように染料を選択することは斯かる技術分野に於てきわめて重要な技術である。

而して、本発明は、鋭意検討の結果、斯かる目的に用いる記録液に好適な染料を見出すことにより完成されたものである。

即ち、本発明の記録液は、記録像を形成する成分である記録剤、この記録剤を溶解又は分散するための液媒体を含む記録液に於いて、記録剤として下記一般式(1)



(式中 X は水素原子、低級アルキル基又は SO_2M

ていてもよいフェニル基を、
 B が低級アルキル基、あるいは低級アルコキシ基で置換されたフェニル基を、
 O が SO_2M で置換されたナフテル基又は低級アルキル基あるいは低級アルコキシ基で置換されたフェニル基を、
 X が H を、
 m が/を、
 M が Na 、 Li を、

それぞれ表わす色素を挙げる事ができる。

本発明の記録液に含有される一般式(1)の染料としては具体的には第/表に示すような構造式を持つものが挙げられる。



特開昭61-285275(4)

第 / 表

式	構 造 式	最大吸収波長 (水)
1		615 nm
2		660 nm

6		624 nm
7		585 nm
8		620 nm

3		580 nm
4		594 nm
5		600 nm

9		602 nm
10		580 nm
11		617 nm

特開昭61-285275(5)

12		590 nm
13		610 nm
14		630 nm

15		625 nm
16		585 nm
17		605 nm

18		587 nm
19		584 nm
20		605 nm

本発明の染料は例えば、細田豊著「新染料化学」(昭和55年12月2日発行)技報堂第397頁27行～第398頁19行等の記載に従い、以下の方法で得られる。

下記一般式(II)



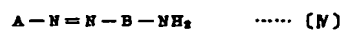
(式中Aは前記定義に同じ)

で示されるアミン類を塩酸、硫酸等の鉱酸中で亜硝酸ソーダ等を用いてジアゾ化した後、下記一般式(III)



(式中Bは前記定義に同じ)

で示されるアミン類とカップリングすることにより、下記一般式(IV)



(式中A、Bは前記定義に同じ)

で示されるモノアゾ化合物が得られる。

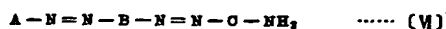
特開昭61-285275(6)

得られたモノアゾ化合物を塩酸、硫酸等の鉱酸中で亜硝酸ソーダ等を用いてジアゾ化した後、下記一般式(V)



〔式中 C は前記定義に同じ〕

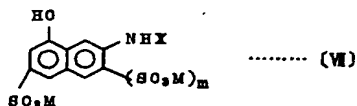
で示されるアミン類とカップリングする事により下記一般式



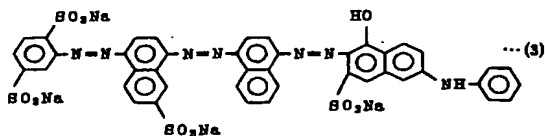
(式中 A 、 B 、 C は前記定義に同じ)

で示されるジスアゾ化合物が得られる。

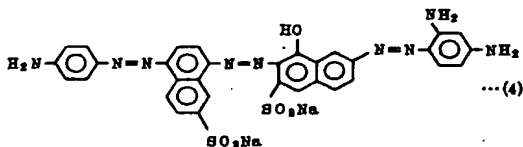
得られたジスアゾ化合物を塩酸、硫酸等の鉱酸あるいは酢酸等の有機酸中亜硝酸ソーダ等を用いてジアゾ化した後、下記一般式(V)



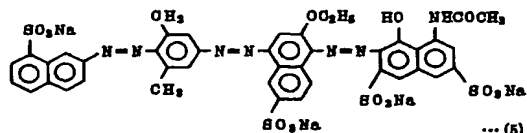
(式中 \mathbf{I} 、 \mathbf{M} 、 \mathbf{m} は前記定義に同じ)



(ダイレクト プルー-78)



(ダイレクト ブラック-9)

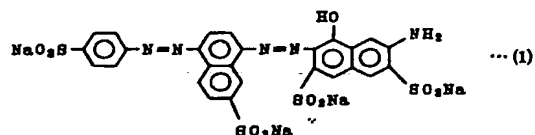


(ダイレクト グリーン-33)

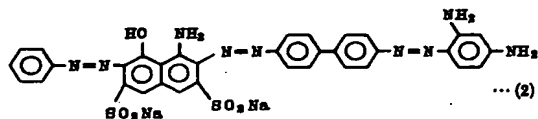
インクジェット記録法に於いて、ノズルの目詰りは記録方式の信頼性の面からも非常に重要

で示されるナフトール類とカップリングすることにより本発明の水溶性トリスアゾ化合物が得られる。

これらの染料は、下記(1)～(6)の類似した化学構造式を有する従来知られている染料を用いた記録液に比べ、前記要求諸特性のうち、特に長期保存に対して安定であり、目詰りを起こさない点において著しく優れている他、耐光性においても良好であり、明確な優位性が認められる。



(フードブラック - 2)



(ダイレクト ブラックー 35)

な要素であり、従来は、例えばノズルの自動キャッピング（不使用時にノズル周囲を飽和蒸気状態に包む）や手動ポンプ等の主として機械的な面からの対策が構じられているが、必ずしも十分な効果を発揮するに至っていない。

インクジェット用の記録液は、主に安全性の面から水を主体とする液媒が使用され、一般的にはこれに湿潤剤としてグリコール類等の低揮発性の水溶性有機溶剤が添加されている。染料のこれら液媒体に対する溶解度はその構造により微妙に変化すると共に、一般に水に対する溶解性とグリコール類に対する溶解性とは相反する傾向にすらある。ノズルの先端部においては、インク中の高揮発成分である水が揮散しやすく、したがってこの部分ではグリコール類の濃度が高くなりやすい傾向にある。したがって、記録液中にグリコール類に対する溶解性の低い染料が添加されている場合には、染料が析出してノズルの目詰りを生じさせる危険性が大である。

先に挙げた(1)～(5)の染料は、水に対しては非

特開昭61-285275(7)

常に良好な溶解性を示すが、グリコール類に対する溶解性に劣っている。一方、本発明の記録液に使用される前記一般式〔I〕で表わされる染料は、水に対する溶解性を実用上十分な領域に保ちつつ、グリコール類に対する溶解性を改良させたものであり、したがって非常にノズルの目詰りを生じさせ難いものである。

このような本発明によれば、粘度・表面張力等の物性値が適正範囲内にあり、微細な吐出オリフィスを目づまりさせず、充分に高い濃度の記録画像を与え、保存中に物性値変化あるいは固形分の析出を生じることなく、被記録材の種類を制限せずに種々の部材に記録が行なえ、定着速度が大きく、耐水性・耐摩耗性および解像度のすぐれた画像を与える記録液が得られる。

上述の色成分、つまり染料の含有量は、液媒体成分の種類、記録液に要求される特性等に依存して決定されるが、一般には記録液全重量に対して、重量パーセントで0.1〜20%、好ましくは0.5〜1%、より好ましくは1〜10

%の範囲とされる。該染料はもちろん単独で若しくは2種以上を組合わせて、あるいは該染料を必須成分としてこの他に他の直接染料、酸性染料などの各種染料を併用して使用することができる。

本発明の記録液を組成するための液媒体成分としては、水あるいは水と水溶性の各種有機溶剤との混合物が使用される。水溶性の有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1〜4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；γ-メチル-γ-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環式ケトン類；ポリエチレン

グリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3,6-ヘキサントリオール、テオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2〜6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等があげられる。

記録液中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には記録液全重量に対して重量パーセントで5〜75%、好ましくは10〜60%、より好ましくは20〜50%の範囲とされる。

この時の水の含有量は、上記溶剤成分の種類、その組成成いは所望される記録液の特性に依存して広い範囲で決定されるが、記録液全重量に

対して一般に10〜70%、好ましくは10〜40%、より好ましくは20〜40%の範囲内とされる。

この様な成分から調合される本発明の記録液は、それ自体で記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長期間の記録休止後の吐出安定性）、保存安定性、被記録材への定着性、或いは記録画像の耐光性、耐候性、耐水性等いずれもバランスのとれた優れたものである。そしてこのような特性を更に改良するために、従来から知られている各種添加剤を更に添加含有せしめても良い。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝液によるpH調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

また、記録液を帯電するタイプのインクジェット記録方法に使用される記録液を調合する為

特開昭61-285275(8)

には塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。

なお、熱エネルギーの作用によつて記録液を吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

本発明を以下の実施例で更に詳細に説明する。
実施例1

イオン交換水（以後水と略す）	7	重量部
ジエチレングリコール	25	〃
炭素の染料	4	〃

上記の各成分を容器の中で充分混合溶解し、孔径 μ のテフロンフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理した記録液とした。得られた記録液を用いて、ピエゾ振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッド（吐出オリフィス径 50μ ・ピエゾ振動子駆動電圧 $60V$ 、周波数 $4kHz$ ）を有す

載の被記録材で印字 15 秒後印字部を指でこすり画像ずれ・ジミの有無を判定した、いずれも画像ずれ・ジミ等がなく優れた定着性を示した。

被記録材名	分類	メーカー
銀環	上紙	山陽国策パルプ㈱
セブンスター	〃	北越製紙㈱
白牡丹	中質紙	本州製紙㈱
東洋紙 66μ	ノンサイズ紙	東洋紙㈱

ただし、被記録材名は、商品名である。

実施例2

水	62	重量部
N-メチル-2-ピロリドン	15	〃
ジエチレングリコール	19	〃
炭素の染料	4	〃

実施例1と同様に上記の組成の記録液を調製し、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマ

な記録装置により、下記の $(T_1) \sim (T_8)$ の検討を行なつたところ、いずれも良好な結果を得た。

(T_1) 記録液の長期保存性；記録液をガラス容器に密閉し、 $-30^\circ C$ と $40^\circ C$ で6カ月間保存したのちでも不溶分の析出は認められず、液の物性や色調にも変化がなかった。

(T_2) 吐出安定性；室温、 $5^\circ C$ 、 $40^\circ C$ の雰囲気中でそれぞれ 24 時間の連続吐出を行なつたが、いずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行なえた。

(T_3) 吐出応答性； 2 秒間の間欠吐出と 2 カ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もオリフィス先端での目詰りがなく安定で均一に記録された。

(T_4) 記録画像の品質；記録された画像は濃度が高く鮮明であつた。室内光に3カ月さらしたのちの濃度の低下率は 1% 以下であり、また、水中に 1 分間浸した場合、画像のにじみはきわめてわずかであつた。

(T_5) 各種被記録材に対する定着性；下表に記

載の被記録材で印字 15 秒後印字部を指でこすり画像ずれ・ジミの有無を判定した、いずれも画像ずれ・ジミ等がなく優れた定着性を示した。

実施例3

水	45	重量部
エチレングリコール	20	〃
1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン	30	〃
炭素の染料	5	〃

実施例1と同様に上記の組成の記録液を調製し、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド（吐出オリフィス径 35μ 、発熱抵抗体抵抗値 150Ω 、駆動電圧 $30V$ 、周波数 $2kHz$ ）を有する記録装置を用いて実施例1と同様に $(T_1) \sim (T_8)$ の検討を行なつたが、全ての検討実験に於て優れた結果を得た。

特開昭61-285275 (9)

実施例4

水	60重量部
ジエチレングリコール	36
底10の染料	4

実施例1と同様にして上記の組成の記録液を調製し、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド（吐出オリフィス径35μ、発熱抵抗体抵抗値/50Ω、駆動電圧30V、周波数2kHz）を有する記録装置を用いて実施例1と同様に(T₁)～(T₈)の検討を行なったが、全ての検討実験に於て優れた結果を得た。

実施例5

水	66重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	30
底11の染料	4

実施例1と同様にして上記の組成の記録液を調製し、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマ

ンドタイプのマルチヘッド（吐出オリフィス径35μ、発熱抵抗体抵抗値/50Ω、駆動電圧30V、周波数2kHz）を有する記録装置を用いて実施例1と同様に(T₁)～(T₈)の検討を行なったが、全ての検討実験に於て優れた結果を得た。

実施例6～13

下記6～13に示す組成の記録液を実施例1と同様な方法で調合した。これ等の組成物をフエルトペンに充填し、中質紙（白牡丹：本州製紙）に筆記して耐水性及びキャップをはずして24時間放置後の筆記性を調べた。

本実施例の記録液は耐水性及び放置後の筆記性共に優れていた。

水	71重量部
ジエチレングリコール	25
底3の染料	4

7	水	45重量部
	エチレングリコール	20
	N-メチル-2-ピロリドン	30
	底13の染料	5

8	水	60
	エチレングリコールモノメチルエーテル	35
	底15の染料	5

9	水	76
	ジエチレングリコール	20
	底18の染料	4

10	水	60
	N-メチル-2-ピロリドン	15
	エチレングリコールジメチルエーテル	20
	底20の染料	5

11	水	71
	ジエチレングリコール	25
	底2の染料	4

12	水	60重量部
	エチレングリコールモノメチルエーテル	35
	底4の染料	5

13	水	60
	N-メチル-2-ピロリドン	15
	エチレングリコールジメチルエーテル	20
	底16の染料	5

尚、実施例6に於いて染料化合物底3の代りに底6, 8, 9, 17を用い、実施例2に於いて染料化合物底5の代りに底10, 12, 14, 19を用いた記録液を調整し、実施例1と同様に(T₁)～(T₈)の検討を行なったが全ての検討実験においていずれも良好な結果を得た。

参考例1

〔実施例1の底1の化合物の合成〕

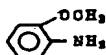
(1) 第1ジアゾ液の製造

メタニル酸/7.3gを35%塩酸54.6mlに加え、3時間攪拌して均一なスラリーとした。これに氷200gを加えて3℃に冷却した。

特開昭61-285275(10)

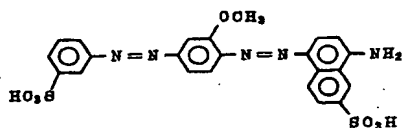
このスラリー中に、水73mlに亜硝酸ソーダ7.3gを溶解した水溶液を加えた。次いで3℃で1時間攪拌してジアゾ化した後、スルファミン酸3gを加えて残存する亜硝酸ソーダを消去し、第1ジアゾ液を得た。

(2) 第1カップリング
オルソアニシジン



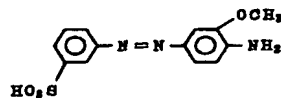
12.3gを50gメタノール水450mlに加えて溶解した。これに水300g、前配(1)で得た第1ジアゾ液及び25%苛性ソーダ10mlを加え、温度0〜3℃、pH2〜3にて15時間攪拌してカップリングを行つた後、食塩200gを加えて塩析を行つた。析出したモノアゾ化合物を濾過した後、10%食塩水500mlで洗浄し、乾燥して下記モノアゾ化合物

温度2〜5℃でカップリングを行つた。同温度、同pHにて5時間攪拌した後、食塩100gを加えて塩析を行なつた。析出した化合物を濾過した後、10%食塩水300mlで洗浄し、乾燥して下記ジスアゾ化合物23.8gを得た。



(5) 第3ジアゾ液の製造

(4)で得たジスアゾ化合物13.5gを3%塩酸300ml及び酢酸100mlに加えて、3時間攪拌して均一なスラリーとした後、水300gを加えて3℃に冷却した。このスラリー中に水20ml中に亜硝酸ソーダ1.5gを溶解した水溶液を加えた。次いで3℃にて24時間攪拌してジアゾ化した後スルファミン酸0.5gを加えて残存する亜硝酸ソーダを消去し第



3ジアゾ液を得た。

(3) 第2ジアゾ液の製造

前配(2)で得られたモノアゾ化合物15.4gを5%塩酸300mlに加えて5時間攪拌して均一なスラリーとした後、水250gを加えて3℃に冷却した。このスラリー中に、水38mlに亜硝酸ソーダ3.8gを溶解した水溶液を加えた。次いで3℃にて10時間攪拌してジアゾ化した後、スルファミン酸1gを加えて残存する亜硝酸ソーダを消去し、第2ジアゾ液を得た。

(4) 第2カップリング

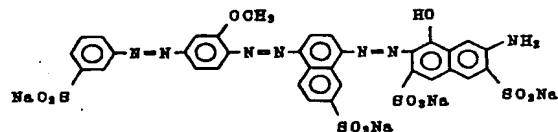
1-アミノ-ナフタリソ-7-スルホン酸11.3gを水230mlに加えた後、これに水400g、前配(2)で得られた第2ジアゾ液及び25%苛性ソーダ10mlを加えてpH2〜3、

3ジアゾ液を得た。

(6) 第3カップリング

1-ヒドロキシ-7-アミノ-ナフタリソ-3,6-ジスルホン酸5.0gを水320mlに加えた後、これに水600g、前配(5)で得られた第3ジアゾ液及び25%苛性ソーダ45mlを加えてpH8〜10温度2〜5℃でカップリングを行つた。同温度同pHにて5時間攪拌した後食塩250gを加えて塩析を行つた。

析出した化合物を濾過した後20%食塩水400mlで洗浄し、ウェットケーキ8.5gを得た。このウェットケーキを脱塩処理した後乾燥して目的の化合物



18.3gを得た。収率は76.3%であつた。

特開昭61-285275 (11)

元素分析の結果は次の通りであつた。

	C	H	N
計算値 (%)	41.3	2.2	10.2
分析値 (%)	41.4	2.1	10.0

参考例 2

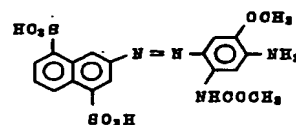
〔実施例 3 の染料の合成〕

(1) 第 1 ジアゾ液の製造

メタニル酸の代りに 2-アミノナフタリン-4,6-ジスルホン酸 30.2 g を用いる以外は参考例 1 と同様にして第 1 ジアゾ液を得た。

(2) 第 1 カップリング

オルソアニソジンの代りに 2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン 18.0 g を用いる以外は参考例 1 と同様にして下記モノアゾ化合物



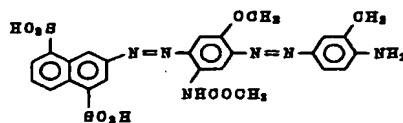
2.4 g を得た。

(3) 第 2 ジアゾ液の製造

前記 (2) で得たモノアゾ化合物 2.4 g を用い参考例 1 と同様にして第 2 ジアゾ液を得た。

(4) 第 2 カップリング

1-アミノナフタリン-7-スルホン酸の代りにオルソトルイジン 5.4 g を用いる以外は参考例 1 と同様にして下記ジスアゾ化合物



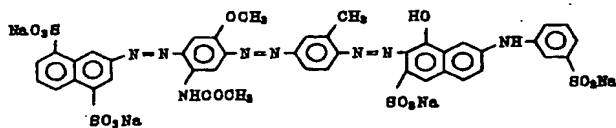
23.2 g を得た。

(5) 第 3 ジアゾ液の製造

前記 (4) で得たジスアゾ化合物 15.3 g を用いる以外は参考例 1 と同様にして第 3 ジアゾ液を得た。

(6) 第 3 カップリング

1-ヒドロキシ-7-(3'-スルホフェニル)-アミノナフタリン-3-スルホン酸 9.9 g を用いる以外は参考例 1 と同様にして目的の化合物



19.6 g を得た。収率は 71.1 % であつた。

元素分析の結果は次の通りであつた。

	C	H	N
計算値 (%)	44.7	2.7	10.2
分析値 (%)	44.5	2.7	10.3

参考例 3

参考例 1、2 と同様にして製造した化合物の例を前記第 1 表にまとめて記した。

* 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は夫々、インクジェット記録装置の模式図である。

第 3-a 図、第 3-b 図は別の記録装置の要部縦断面図および同横断面図である。

第 4 図は第 3-a 図、第 3-b 図に図示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

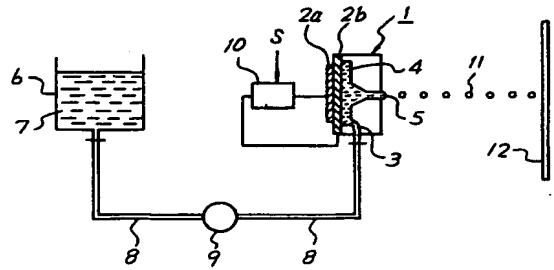
但し、図において

1 … 記録ヘッド、2a … ピエゾ振動子、2b … 振動板、3 … 流入口、4 … 液室、5 … 吐出口

特開昭61-285275 (12)

リフイス、6…貯蔵タンク、7…記録液、8…供給管、9…中間処理手段、10…信号処理手段、11…液滴、12、13…被記録材、14…記録信号、15…液室、16…発熱ヘッド、17…保護層、18…電極、19…発熱抵抗体層、20…基板、21…溝である。

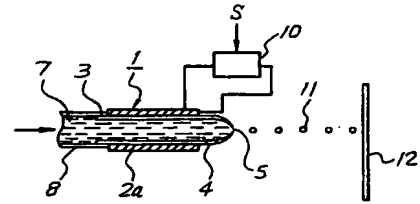
第1図



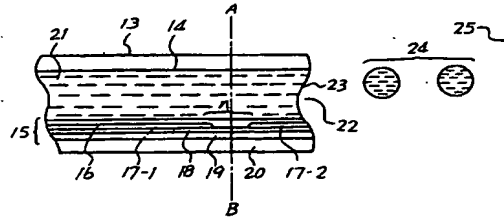
特許出願人 キヤノン株式会社
(ほか/名)

代理人 弁理士 長谷川 一
(ほか/名)

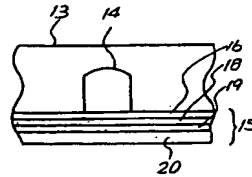
第2図



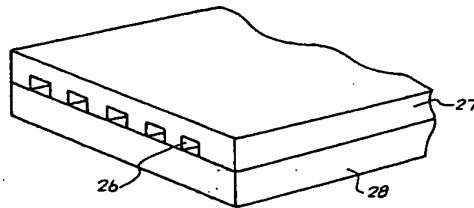
第3-a図



第3-b図



第4図



特開昭61-285275 (13)

第1頁の続き

⑦発明者 米山 富雄 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

手続補正書(自発)

昭和61年9月//日

特許庁長官殿

1 事件の表示 昭和60年特許願第126990号

2 発明の名称 記録液

3 補正をする者

出願人 ヤマノン株式会社
三菱化成工業株式会社

4 代理人 T100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成工業株式会社内
TBL(283)4974
(6806) 弁護士 長谷川

5 補正により増加する発明の数 1 (ほか1名)

6 補正の対象 「発明の名称」、「明細書の特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

7 補正の内容

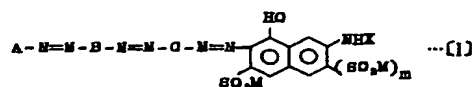
(1) 発明の名称を「トリスアゾ化合物及び該化合物を含む記録液」と訂正する。

(2) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(3) 明細書第7頁第12行~第9頁第8行の記載を下記の通り訂正する。

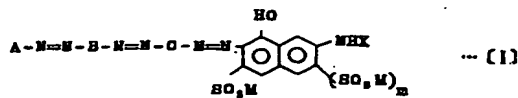
「即ち本発明は、

下記一般式〔I〕



(式中、Xは水素原子、低級アルキル基又はSO₂M基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、nは0又は1を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わし、A、B及びCは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表わし、そしてB及びCは同時にナフタレン環を表わす事はない)で表わされるトリスアゾ化合物及び記録液を形成する成分である記録剤、この記録剤を溶解又は分散するための液媒体を含む記録液に於いて、記録剤として下記一般式〔I〕

特開昭61-285275(14)



(式中Xは水素原子、低級アルキル基又は SO_3M 基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、mは0又は1を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わし、A、B、Oは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表わす。但し、B、Oが同時にナフタレン環を表わす事はない。)で表わされる染料の少くとも1種が含有されている事の特徴とする。」

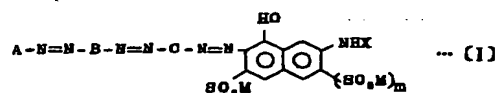
- (4) 明細書第27頁第9行に「実施例」とあるを「実施例及び製造例」と訂正する。
- (5) 明細書第34頁第14行、同第39頁表の下第6行及び第11行、同第40頁第5行及び第9行、同第41頁第3行及び第8行、並びに同第42頁表の下第2行に「参考例1」とあるを夫々「製造例1」と訂正する。

以 上

別 紙

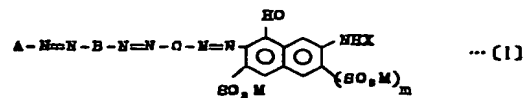
特許請求の範囲

(1) 下記一般式 [1]



(式中、Xは水素原子、低級アルキル基又は SO_3M 基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、mは0又は1を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わし、A、B及びOは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表わし、そしてB及びOは同時にナフタレン環を表わす事はない)で表わされるトリスアゾ化合物。

- (2) 記録像を形成する成分である記録剤と、この記録剤を溶解又は分散するための溶媒体とを含む記録液に於いて、記録剤として下記一般式 [1]



(式中Xは水素原子、低級アルキル基又は、 SO_3M 基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、mは0又は1を表わし、Mはアルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わし、A、B、Oは置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を表わす。但し、B、Oが同時にナフタレン環を表わす事はない。)で表わされる染料の少なくとも1種が含有されていることを特徴とする記録液。

- (3) 一般式 [1] で示される染料が記録液全重量に対して0.1～20重量パーセント含有されている特許請求の範囲第2項記載の記録液。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.